

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-110046
(43)Date of publication of application : 28.04.1998

(51)Int. Cl. C08J 5/18
B29C 55/16
B32B 15/08
C08L 67/03
// B29K 67:00
B29L 7:00

(21)Application number : 08-268988	(71)Applicant : UNITIKA LTD
(22)Date of filing : 09.10.1996	(72)Inventor : FUJITA EIJI HIOKI MASANOBU INUI YUKIKO SHUDO TADASHI UMEMURA YOSHIHIRO

(54) POLYESTER FILM FOR LAMINATION WITH METALLIC SHEET OR PLATE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyester film having excellent mechanical properties and heat resistance and being capable of being thermocompressed with a metallic sheet or plate in spite of its high crystallinity by melt-extruding a specified polyester resin composition, biaxially stretching the molding and heat-setting the stretched molding.

SOLUTION: Polyester (A) being a polyethylene terephthalate or based thereon and having an intrinsic viscosity of 0.50-0.90, in an amount of 10-55wt.% is mixed with 90-45wt.% polyester (B) being a polybutylene terephthalate or based thereon and having an intrinsic viscosity of 0.60 or above to obtain a polyester resin composition. This composition is molten at 230-280° C and extruded from a T-die to form a sheet. While the sheet is being held at both ends, it is preheated to 40-100° C, simultaneously and biaxially stretched at 50-120° C in the machine and transverse directions each at a draw ratio of 2-4 and heat-set at 80-180° C to obtain a polyester film having properties including for example a melting point

ascribable to component A[T_m(A)] of 245-253° C, a melting point ascribable to component B[T_m(B)] of 215-221° C and a sum of the heating of fusion ascribable to the crystalline parts of components A and B [$\Delta H_m(A+B)$] of 35-45J/g.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14. 09. 1999

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3247053

[Date of registration] 02. 11. 2001

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-110046

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月28日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	F I	
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D
B 2 9 C 55/16		B 2 9 C 55/16	
B 3 2 B 15/08	1 0 4	B 3 2 B 15/08	1 0 4 A
C 0 8 L 67/03		C 0 8 L 67/03	
// B 2 9 K 67:00			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-268988

(22) 出願日 平成8年(1996)10月9日

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 藤田 英二

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 日置 正信

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 乾 由起子

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属板ラミネート用ポリエステルフィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 機械的特性や耐熱性に優れ、高結晶化度を保持しながら金属板と熱圧着可能であり、しかも、金属板に熱圧着する際の条件変動に対してラミネート金属板の品質が変化し難く、さらに、比較的低温で熱圧着可能な金属板ラミネート用フィルム及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 極限粘度が0.50~0.90のポリエチレンテレフタレート系樹脂(A)10~55重量%と、極限粘度が0.60以上のポリブチレンテレフタレート系樹脂(B)90~45重量%とを配合したポリエステル樹脂組成物からなり、面配向度が0.11~0.16であり、かつ、特定の熱特性を有する金属板ラミネート用フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンテレフタレート又はこれを主体とする極限粘度が0.50～0.90のポリエステル(A)10～55重量%と、ポリブチレンテレフタレート又はこれを主体とする極限粘度が0.60以上のポリエステル(B)90～45重量%とからなるポリエステル樹脂組成物で構成されたフィルムであって、フィルムの面配向度が0.11～0.16であり、かつ、フィルムの熱特性が下記の(a)～(d)の条件を満足することを特徴とする金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

(a) ポリエステル(A)に由来する融点〔 T_m (A)〕が245～253℃。

(b) ポリエステル(B)に由来する融点〔 T_m (B)〕が215～221℃。

(c) フィルム中のポリエステル(A)及び(B)の結晶部分に由来する融解熱の和〔 $\Delta H_m(A+B)$ 〕が35～45 J/g。

(d) フィルムを20℃/minで昇温したときの結晶化開始温度 T_c が100～190℃であり、かつ、結晶化熱(ΔH_c)が2～10 J/g。

【請求項2】 請求項1に示した配合割合のポリエステル(A)とポリエステル(B)からなる樹脂組成物を、Tダイを備えた押出機を用いて、温度230～280℃で溶融し、Tダイよりシート状に押出し、キャストイングロール上に密着させて急冷して得られた未延伸シート

$$(T_c + 20^\circ\text{C}) \leq T \leq \{T_m(B) - 10^\circ\text{C}\} \quad (1)$$

$$(36/T) - 0.14 \leq S \leq (800/T) - 3 \quad (2)$$

【請求項5】 請求項3記載のラミネート金属板を少なくとも一部に用いた金属缶体であって、金属缶体中のフィルムの熱特性が下記の条件を満足することを特徴とする金属缶体。

(a2) ポリエステル(A)に由来する融点が245～253℃。

(b2) ポリエステル(B)に由来する融点が215～221℃。

(c2) ポリエステル(A)及び(B)の結晶部分に由来する融解熱〔 $\Delta H_m(A+B)$ 〕が35～50 J/g。

(d2) 20℃/minで昇温した際に結晶化が認められないか、あるいは、結晶化が起こっても結晶化熱(ΔH_c)が2 J/g未満。

【請求項6】 フィルム中のオリゴマー含有量が1.3重量%以下である請求項5記載の金属缶体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フィルムラミネート金属板の構成材料として有用なフィルム及びその製造方法、ラミネート金属板及びその製造方法、さらにはこのラミネート金属板を用いて製造した金属缶体に関する

の両端を把持し、40～100℃で予熱した後、50～120℃で縦及び横方向にそれぞれ2～4倍の延伸倍率で同時2軸延伸した後、80～180℃で熱固定することを特徴とする請求項1記載の金属板ラミネート用ポリエステルフィルムの製造方法。

【請求項3】 請求項1記載のフィルムを金属板の少なくとも片面に積層したフィルムラミネート金属板であって、ラミネート金属板中のフィルムが下記の熱特性を有することを特徴とするフィルムラミネート金属板。

(a1) ポリエステル(A)に由来する融点が245～253℃。

(b1) ポリエステル(B)に由来する融点が215～221℃。

(c1) ポリエステル(A)及び(B)の結晶部分に由来する融解熱の和〔 $\Delta H_m(A+B)$ 〕が35～48 J/g。

(d1) 20℃/minで昇温した際に結晶化が認められないか、あるいは、結晶化が起こっても結晶化熱(ΔH_c)が2 J/g未満。

【請求項4】 下記式(1)を満足する温度 T (℃)の金属板に下記式(2)を満足する時間 S (sec)フィルムを接触させた後、40℃/sec以上の速度でフィルムのガラス転移温度以下まで冷却することを特徴とする請求項3記載のフィルムラミネート金属板の製造方法。

$$(T_c + 20^\circ\text{C}) \leq T \leq \{T_m(B) - 10^\circ\text{C}\} \quad (1)$$

$$(36/T) - 0.14 \leq S \leq (800/T) - 3 \quad (2)$$

ものである。

【0002】

【従来の技術】 飲食料の包装容器の一形態である金属缶は、機械的強度に優れ、密閉性にも優れることから内容物の長期保存が可能であり、また、内容物を高温で充填しそのまま密封したり、レトルト処理等の殺菌処理も容易に行えるため、包装容器としての安全衛生性に対する信頼性も高く、更に、加温状態で内容物が保存できたり、使用後の缶体の分別・回収が比較的容易であるという多くの長所を有するため、近年、様々な種類の内容物が充填され多量に使用されている。

【0003】 飲食料用金属缶の内面及び外面には、内容物の風味を保つと同時に、金属缶素材の腐食を防止するため、あるいは缶外面の美観性の向上、印刷面の保護等を目的として、従来より、熱硬化性樹脂を主成分とする溶剤型塗料が塗布されてきた。しかし、このような塗装缶においては、次のような問題がある。

(イ) 内容物を充填、密封した後にレトルト処理等の加温処理を施すと、塗膜中の残存溶剤等の低分子量物質が内容物中に移行し、内容物の風味が著しく低下する。

(フレーバー性に劣る)

(ロ) 缶蓋部の小径化や缶体の薄肉化に伴い、これまで

以上に塗膜の加工性や耐衝撃性が要求され、一方ではレトルト処理後に塗膜が白化したり、塗膜が剥離する等の問題に対する耐レトルト性が要求されるが、これらの性能を満足させる塗膜を得ることが難しい。

(ハ)有機溶剤を多量に使用し、また、塗膜の乾燥、焼付けに多量の熱エネルギーが必要である。

【0004】このような塗装缶に対して、最近、単層もしくは複層のプラスチックフィルムを金属板にラミネートしたフィルムラミネート金属板を用いて製造した金属缶が注目されている。特にポリエステルフィルムは、機械的強度、加工性、耐熱性に優れ、ピンホールやクラック等が発生しにくく、内容物の風味が損なわれにくく(フレーバー性に優れる)、比較的安価であるという長所があり、積極的に実用化が進められている。

【0005】プラスチックフィルムを金属板にラミネートする方法としては、プラスチックフィルム、あるいは金属板の少なくとも一方に予め接着層を設けておき、熱接着する方法や、熱接着性のプラスチックフィルムを用いて金属板とを熱圧着させる方法等がある。前者の方法において、未硬化の熱硬化性樹脂を有機溶剤に溶解した溶液からなる接着剤を用いた場合には、前記の(イ)及び(ハ)の問題や、接着層とフィルムとの間に界面が生成するためラミネート金属板の加工性やラミネート缶の耐衝撃性に難がある。一方、後者の方法を用いた場合には、上記の(イ)～(ハ)の問題は解決し、金属缶の生産性も向上する。たとえば、特開平2-305827号公報、特開平3-86729号公報、特公平7-35092号公報、特開平5-154971号公報、特開平5-156040号公報、特開平6-39979号公報、特開平7-207040号公報、特開昭64-22530号公報、特開平6-116374号公報、特公平7-80253号公報、特開平5-147647号公報、特開平7-195617号公報、特公昭57-23584号公報等には、熱圧着が可能なポリエステルフィルムが記載されており、また、特開昭60-170532号公報、特開平3-212433号公報、特開平5-92535号公報、特開平3-57514号公報、特開平3-101930号公報、特開昭58-220729号公報、特公昭57-22750号公報等には、熱圧着可能なポリエステルフィルムを用いてラミネート金属板及び高絞り比の金属缶体を製造する方法が記載されている。

【0006】ところで、従来の金属板ラミネート用のポリエステルフィルムは熱圧着性を保持させる目的や、ラミネート金属板の加工性を向上させ、金属缶体の耐衝撃性を保持する目的から、他の成分を共重合したり配合することによってフィルムの結晶化度を低くすることがなされている。しかしながら、従来の金属板ラミネート用ポリエステルフィルムを用いた場合には、レトルト処理等の高温処理の際にフィルム中の低分子量物が内容物に移行しやすく、内容物の風味が損なわれ、場合によって

は内容物が変色するといった現象が発生したり、レトルト処理時にフィルムの結晶化が起り、フィルムの剥離や、マイクロクラックが発生し、あるいは、球晶が生長してフィルムが白化するという種々の問題が発生し、改善が求められていた。ラミネート金属板の加工性と、ラミネート缶の耐衝撃性を高め(通常、フィルムの結晶化度を下げる)、金属缶のフレーバー性を向上させる(通常、フィルムの結晶化度を上げる)等の性能のバランスをとるため、熱圧着条件を工夫することが提案されているが(特開平5-92535号公報、特開平7-223646号公報、特公平7-115411号公報、特公平7-85923号公報、特開平7-195651号公報等)、鋼板や熱ロール等の温度やラミネート速度等を均一に精度よく制御しなければならず、装置、設備が非常に高価になり経済性を失ってしまうという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題を一挙に解決し、次の①～③を達成することを主たる課題とするものである。

①機械的特性や耐熱性に優れ、高結晶化度であっても金属板との熱圧着が可能であり、しかも、金属板に熱圧着する際の条件変動に対してラミネート金属板の品質の変化がしにくく、比較的低温で熱圧着可能な金属ラミネート用フィルム及びその製造方法を提供すること。

②フィルムの高結晶化度が保持されており、しかも、フィルムと金属板との接着性は十分であり、高絞り比缶の製造も可能なラミネート金属板及びその製造方法を提供すること。

③フィルムの高結晶化度を保持しておりフレーバー性に優れ、耐衝撃性にも優れた金属缶体を提供すること。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の極限粘度を有するポリエチレンテレフタレート(PET)又はこれを主体とするポリエステル(A)と、特定の極限粘度を有するポリブチレンテレフタレート(PBT)又はこれを主体とするポリエステル(B)とを、特定の割合で配合したポリエステル樹脂組成物を用いて、特定の面配向度を有するフィルムを製造することにより、機械的特性や耐熱性に優れたフィルムが得られ、また、フィルムを製造するに際し、適度な延伸処理を施し、しかも、フィルムの製造時の予熱～熱固定工程条件を適度に制御することにより高結晶化度のフィルムが得られ、かつ、得られたフィルムは、ポリエステル(B)に由来する融点以下の温度域に特定の結晶化ピークを有するようになり、フィルムの融点以下の温度でも金属板と熱圧着することが可能となり、しかも驚くべきことに、得られたラミネート金属板は、フィルム自体の高結晶化度を保持しながらも高絞り比缶の製造にも耐え得る加工性と接着性を有

するという事実を見出し、本発明に到達した。

【0009】すなわち、本発明の要旨は、次の通りである。

(1) PET又はこれを主体とする極限粘度が0.50～0.90のポリエステル(A)10～55重量%と、PBT又はこれを主体とする極限粘度が0.60以上のポリエステル(B)90～45重量%とからなるポリエステル樹脂組成物で構成されたフィルムであって、フィルムの面配向度が0.11～0.16であり、かつ、フィルムの熱特性が下記の条件(a)～(d)を満足することを特徴とする金属板ラミネート用ポリエステルフィルム。

(a) ポリエステル(A)に由来する融点 T_m (A)が245～253℃。

(b) ポリエステル(B)に由来する融点 T_m (B)が215～221℃。

(c) フィルム中のポリエステル(A)及び(B)の結晶部分に由来する融解熱の和 $[\Delta H_m(A+B)]$ が35～45 J/g。

(d) フィルムを20℃/minで昇温した際に発生する結晶化開始温度 T_c が100～190℃であり、かつ、結晶化熱 (ΔH_c) が2～10 J/g。

(2) 上記(1)に示した配合割合のポリエステル(A)とポリエステル(B)からなる樹脂組成物を、Tダイを備えた押出機を用いて、温度230～280℃で溶解し、Tダイよりシート状に押出し、キャストイング

$$(T_c + 20^\circ\text{C}) \leq T \leq \{T_m(B) - 10^\circ\text{C}\} \quad (1)$$

$$(36/T) - 0.14 \leq S \leq (800/T) - 3 \quad (2)$$

(5) 上記(3)記載のラミネート金属板を少なくとも一部に用いた金属缶体であって、金属缶体中のフィルムの熱特性が下記の条件を満足することを特徴とする金属缶体。

(a2) ポリエステル(A)に由来する融点が245～253℃。

(b2) ポリエステル(B)に由来する融点が215～221℃。

(c2) ポリエステル(A)及び(B)の結晶部分に由来する融解熱 $[\Delta H_m(A+B)]$ が35～50 J/g。

(d2) 20℃/minで昇温した際に結晶化が認められないか、或は、結晶化が起こっても結晶化熱 (ΔH_c) が2 J/g未満。

(6) フィルム中のオリゴマー含有量が1.3重量%以下である上記(5)記載の金属缶体。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0011】本発明において用いられるポリエステル(A)は、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分とを主成分として溶解重縮合反応、あるいは引き続いて

ロール上に密着させて急冷して得られた未延伸シートの両端を把持し、40～100℃で予熱した後、50～120℃で縦及び横方向にそれぞれ2～4倍の延伸倍率で同時2軸延伸した後、80～180℃で熱固定することを特徴とする上記(1)の金属板ラミネート用ポリエステルフィルムの製造方法。

(3) 上記(1)記載のフィルムを金属板の少なくとも片面に積層したフィルムラミネート金属板であって、ラミネート金属板中のフィルムが下記の熱特性を有することを特徴とするフィルムラミネート金属板。

(a1) ポリエステル(A)に由来する融点が245～253℃。

(b1) ポリエステル(B)に由来する融点が215～221℃。

(c1) ポリエステル(A)及び(B)の結晶部分に由来する融解熱の和 $[\Delta H_m(A+B)]$ が35～48 J/g。

(d1) 20℃/minで昇温した際に結晶化が認められないか、或は、結晶化が起こっても結晶化熱 (ΔH_c) が2 J/g未満。

(4) 下記式(1)を満足する温度 T (℃)の金属板に下記式(2)を満足する時間 S (sec)フィルムを接触させた後、40℃/sec以上の速度でフィルムのガラス転移温度以下まで冷却することを特徴とする上記

(3)記載のフィルムラミネート金属板の製造方法。

固相重合されたものであり、極限粘度は0.50～0.90であることが必要であり、好ましくは0.55～0.80、さらに好ましくは0.60～0.77である。極限粘度が0.50未満では、実用に供することのできる機械的強度を有したフィルムが得られず、極限粘度が0.90を超えるとフィルムの金属板への熱圧着性が損なわれる。

【0012】ポリエステル(A)としては、本発明の効果が損なわれない範囲で適宜他の成分を共重合してもよい。共重合成分としての酸成分としては、イソフタル酸、(無水)フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の脂肪族ジカルボン酸、(無水)ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等の脂環族ジカルボン酸、炭素数20～60のダイマー酸、p-ヒドロキシ安息香酸、乳酸、β-ヒドロキシ酪酸、ε-カプロラクトン等のヒドロキシカルボン酸や、(無水)トリメリット酸、トリメシン酸、(無水)ピロメリット酸等の多官能カルボン酸を挙げることができる。また、共重合成

分としてのアルコール成分としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の脂肪族ジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノール等の脂環族ジオール、ビスフェノールAやビスフェノールSのエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシド付加物等の芳香族ジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多官能アルコール等を挙げることができる。

【0013】ポリエステル(A)の製法としては公知の方法を適用することができる。たとえば、ビス(β -ヒドロキシエチル)テレフタレート及びその低重合体の存在するエステル化反応槽に、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要に応じて他の共重合成分のスラリーを連続的に供給し、温度250℃で3～8時間程度反応させて、エステル化反応率95%付近のエステル化物を連続的に得る。次いで、これを重合缶に移送し、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン等の触媒の存在下に、1.3hPa以下の減圧下、温度250～280℃で所望の極限粘度のポリエステルが得られるまで熔融重縮合反応を行えばよい。

【0014】本発明におけるポリエステル(B)は、テレフタル酸成分と1, 4-ブタンジオール成分とを主成分として熔融重縮合反応、あるいは引き続いて固相重合されたものであり、極限粘度が0.60以上であることが必要であり、0.80～2.0であることが好ましい。極限粘度が0.60未満では、実用に供することのできる機械的強度を有したフィルムを得ることができない。極限粘度の上限については特に限定されないが、原料ポリエステル樹脂及びフィルムの生産性の面で2.0以下であることが好ましい。また、ポリエステル(B)としては、本発明の効果が損なわれない範囲で適宜ポリエステル(A)と同様の他の成分を共重合したものでよい。

【0015】ポリエステル(B)の製法としては公知の方法を適用することができる。たとえば、ジメチルテレフタレートと1, 4-ブタンジオール及び必要に応じて他の共重合成分とをエステル交換反応槽に仕込み、温度230℃で5時間程度反応させて、エステル交換反応率95%付近のエステル化物を得る。次いで、これを重合缶に移送し、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等の触媒の存在下に、1.3hPa以下の減圧下、温度220～250℃で所望の極限粘度のポリエステルが得られるまで熔融重縮合反応を進めればよい。

【0016】本発明におけるポリエステル樹脂組成物の

配合割合は、ポリエステル(A)を10～55重量%、ポリエステル(B)を90～45重量%とすることが必要である。ポリエステル(A)の配合割合が10重量%未満の場合、得られるフィルムをポリエステル(B)に由来する融点以下の温度で金属板と熱圧着することが困難となり、仮りに熱圧着ができても絞り缶を製造するために必要な金属板との十分な接着性が得られない。また、ポリエステル(A)の配合割合が55重量%を超えると、金属板と低温で熱圧着させ、かつフィルムの高結晶化度を保持させることが困難となる。結晶化度を高くするために、金属板との熱圧着後、あるいは、缶体を製造した後に加熱した場合には、球晶が生長してフィルムが白化したり、ミクロクラックが発生して剥離が起こり易く、実用に供することが困難となる。

【0017】本発明のフィルムは、面配向度 f が0.11～0.16でなければならない。ここで、 f は、下記式により定義されるものである。

$$f = \{ (n_x + n_y) / 2 \} - n_z$$

ただし、 n_x 、 n_y はフィルムの面方向の屈折率の最大値及び最小値であり、 n_z はフィルムの厚さ方向の屈折率を示す。面配向度が0.11未満の場合は、フィルムの機械特性や耐熱性が十分でなく、0.16を超えると、絞り加工やネック加工等のラミネート金属板の加工時にフィルムにミクロクラックが発生したり破断するという問題を生じる。

【0018】本発明のフィルムにおいて、ポリエステル(A)に由来する融点は245～253℃であり、ポリエステル(B)に由来する融点は215～221℃である。ポリエステル(A)及びポリエステル(B)の融点は、両成分の相溶性の程度(エステル交換反応の程度も含めて)により変化し、これらの値が上記のそれぞれの下限値未満の場合は、エステル交換反応が進行し過ぎており、フィルムの結晶化度が低くなりフレーバー性が損なわれる。一方、両ポリマー成分の融点がそれぞれ上記の上限値を超える場合は、相溶性が不十分となり、フィルムの熱圧着性及び金属板との接着性、加工性が低下し、また、延伸時にフィルムが破断し易くなる。

【0019】また、本発明のフィルムは、ポリエステル(A)及び(B)の結晶部分に由来する融解熱の和($\Delta H_m(A+B)$)が35～45J/g、さらに好ましくは40～45J/gであることが必要である。 $\Delta H_m(A+B)$ が35J/g未満の場合は、フレーバー性が損なわれる場合があり、45J/gを超えると、フィルムの熱圧着性及び金属板との接着性が低下し、ラミネート金属板を缶体に加工する時に、フィルムにミクロクラックが発生したり、フィルムと金属が剥離してしまうことがある。

【0020】また、本発明のフィルムは、フィルムを20℃/minで昇温したときの結晶化開始温度 T_c が100～190℃、好ましくは110～170℃、さらに

好ましくは $120\sim 160^{\circ}\text{C}$ であり、かつ、結晶化熱(ΔH_c)が $2\sim 10\text{ J/g}$ 、好ましくは $3\sim 9\text{ J/g}$ 、さらに好ましくは $4\sim 8\text{ J/g}$ であることが必要である。上記の要件は、フィルムの高結晶化度を保ちながら、金属板との熱圧着を可能にし、さらには絞リ缶を製造する場合のような厳しい加工条件にも耐え得るような接着性及び加工性をフィルムに付与するための条件として特に重要である。

【0021】 T_c が 100°C 未満の場合は、フィルムの熱収縮現象が著しくなり、熱圧着の際にフィルムが縮んで良好にラミネートできない。一方、 T_c が 190°C を超える場合は、ポリエステル(B)の融点以下の温度における金属板との低温熱圧着は実質上不可能となり、ポリエステル(B)の融点以上でラミネートした場合にはフィルムの高結晶化度を保持することができず、本発明の目的を達成することができない。

【0022】 ΔH_c が 2 J/g 未満の場合は、低温熱圧着が不可能となり、また、 ΔH_c が 10 J/g を超える場合には、フィルム自体の結晶化度が十分でなく、また、金属板との熱圧着時に結晶化が進行して十分な密着強度が得られないばかりでなく、フィルムが白化する場合がある。なお、DSCで測定した場合、ポリエステル(B)の融点以下の温度域で認められるのは発熱ピーク(結晶化ピーク)であり、吸熱ピーク(融解ピーク)が認められないことが望ましいが、吸熱ピークが認められる場合にも、融解熱は 2 J/g 未満でなければならない。

【0023】本発明の金属板ラミネート用フィルムの製造方法としては、フラット式もしくはチューブラー式製膜法等の公知の方法により製造することができるが、本発明におけるフィルムの面配向度を有し、厚みムラの少ないフィルムを製造するためにはフラット式が好ましく、延伸方法としては同時二軸延伸法が好ましい。

【0024】フラット式同時二軸延伸法により本発明のフィルムを製造する場合には、たとえば、本発明における配合割合のポリエステル(A)とポリエステル(B)からなる樹脂組成物を、Tダイを備えた押出機を用いて、温度 $230\sim 280^{\circ}\text{C}$ で熔融し、Tダイよりシート状に押し出し、これを 40°C 以下に温度調節されたキャスティングロール上に密着させて急冷し、所望の厚みの未延伸シートを得る。なお、原料の樹脂組成物の混合を十分にするために、予め熔融混練した原料を用いてもよい。

【0025】次いで、未延伸シートをクリップで両端を把持してシート上下面より $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ の熱風を吹付けて予熱し、 $50\sim 120^{\circ}\text{C}$ の雰囲気下で縦及び横方向にそれぞれ $2\sim 4$ 倍程度に二軸延伸する。その後、縦方向及び/又は横方向の弛緩率を数%として、 $80\sim 180^{\circ}\text{C}$ で数秒間熱処理してフィルムを熱固定した後、室温まで冷却し、 $20\sim 300\text{ m/min}$ の速度で巻き取っ

て所望の厚みのフィルムとする。延伸温度が 50°C 未満では、延伸応力が高くなり、ネッキングが発生し、 120°C を超えると、溶断したり、フィルムの結晶化が進んで白化し、フィルムの面配向度が低くなる。熱固定温度が 180°C を超えると、得られるフィルムの結晶化開始温度 T_c が 190°C を超え、フィルムの高結晶化度を保ちながら金属板と熱圧着することが困難となる。

【0026】また、フィルムの T_c を $100\sim 190^{\circ}\text{C}$ にし、かつ、 ΔH_c を $2\sim 10\text{ J/g}$ とするためには、熱固定温度を 180°C 以下にすることと共に、予熱から熱固定工程においてフィルムに加えられる熱量(雰囲気温度 $T_i \times$ 時間 t_i)を $1600^{\circ}\text{C} \cdot \text{sec}$ 以下とすることが好ましい(ただし、熱量は雰囲気温度が 100°C 未満のゾーンについては除外して計算した値である)。

【0027】延伸後の熱処理方法としては、従来より公知の方法を採用することができ、例えば、延伸フィルムに熱風を吹き付ける方法、延伸フィルムに赤外線を照射する方法、延伸フィルムにマイクロ波を照射する方法等が挙げられるが、均一に精度良く加熱できる点で、延伸フィルムに熱風を吹き付ける方法が好適である。また、特公昭35-11774号公報、特公昭43-5557号公報等に開示されているように、延伸工程から熱固定工程の中間に熱緩衝帯を設けてもよい。

【0028】本発明のフィルムには、シリカ、アルミナ、カオリン、炭酸カルシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム等の無機滑剤、もしくはシリコーン粒子等の有機滑剤から選ばれた1種もしくは2種以上の平均粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の滑剤を必要量添加してフィルム表面にスリップ性を付与させ、フィルム製造時や金属板との熱圧着時の工程通過性を改善させることができる。また、二酸化チタン、硫酸バリウム、シリコーン化合物等を添加して隠蔽性を付与し、金属缶体の外観或は金属缶体に対する印刷性を向上させることができる。更に、フィルムには着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤、消泡剤、難燃剤等を含有させることもできる。

【0029】本発明のフィルムは、厚みが $5\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 50\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10\sim 25\mu\text{m}$ である。厚みが $5\mu\text{m}$ 未満では加工時に破れ等が生じ易くなり、 $100\mu\text{m}$ を超えても過剰品質となり不経済である。

【0030】また、本発明のフィルムには、金属板との熱圧着性及びその後の密着性を更に向上させる目的で、共押出法やラミネート加工、あるいはコーティング加工により接着層を設けることができる。接着層は乾燥膜厚で $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0031】また、金属板と熱圧着するフィルムの反対面(以下、反対面と略す)には、金属缶体の外観や印刷性を向上させたり、フィルムの耐熱性や耐レトルト性等を向上させるために1種もしくは2種以上の樹脂層を設けることができる。これらの層は、共押出法やラミネー

トあるいはコーティング加工により設けることができる。

【0032】本発明のフィルムと金属板をラミネートする方法としては、金属板を予め所定温度まで予熱しておき、これとフィルムとを温度制御可能なロールによって圧接して熱圧着させた後、室温まで冷却することにより連続的に製造される。金属板の加熱方法としては、ヒーターロール伝熱方式、誘導加熱方式、抵抗加熱方式、熱風伝達方式等があげられ、特に、設備費及び設備の簡素化を考慮した場合、ヒーターロール伝熱方式が好ましい。また、ラミネート後の冷却方法については、水等の冷媒中に浸漬する方法や冷却ロールと接触させる方法を用いることができる。

$$(T_c + 20^\circ\text{C}) \leq T \leq \{T_m(B) - 10^\circ\text{C}\} \quad (1)$$

$$(36/T) - 0.14 \leq S \leq (800/T) - 3 \quad (2)$$

【0035】T及び/又はSが上記式の下限未満の場合には、絞り缶製造時の苛酷な加工条件に耐え得る密着性を得ることが困難となる。また、T及び/又はSが上記式の上限を超えると、フィルム中の非晶部分の結晶化が過度に進んで金属板との密着性が低下したり、加工時にフィルムにマイクロクラックが発生する場合がある。また、ラミネート後の平均冷却速度が $40^\circ\text{C}/\text{sec}$ 未満の場合でも、フィルムと金属板との密着性が低下したり、加工時にフィルムにマイクロクラックが発生する場合があり、好ましくない。

【0036】本発明において用いられる金属板としては、シート状又は帯状の鋼板及びアルミニウム板、あるいはそれらの表面に種々のメッキ処理や化成処理を施したものが好適である。特に表層にクロム水和酸化物皮膜を有したものは、フィルムとの接着性が優れる。特に下層が金属クロム、上層がクロム水和酸化物の二層構造をもつティンフリースチール(TFS)が好ましく、さらに鋼板表面に錫、ニッケル、亜鉛、アルミニウム等の一種又は二種以上の複層メッキ、合金メッキを施し、その上層に上記の二層構造をもつ皮膜、或いはクロム水和酸化物皮膜を形成させたもの、アルミニウムに電解クロム酸処理、浸漬クロム酸処理等を施し、表層にクロム水和酸化物皮膜を形成させたもの等を用いることができる。

【0037】以上のようにして得られたラミネート金属板中のフィルムは、DSC分析による熱特性が、以下の条件を満足している。

(a1) ポリエステル(A)に由来する融点が $245 \sim 253^\circ\text{C}$ 。

(b1) ポリエステル(B)に由来する融点が $215 \sim 221^\circ\text{C}$ 。

(c1) ポリエステル(A)及び(B)の結晶部分に由来する融解熱の和 $[\Delta H_m(A+B)]$ が $35 \sim 48 \text{ J/g}$ 。

(d1) $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した際に結晶化が認められないか、あるいは、結晶化が起こっても結晶化熱(Δ

【0033】本発明においては、フィルムと金属板を下記の製法を用いてラミネートすることにより、フィルム中の結晶部分を実質的に崩さない温度でラミネートすることが可能となる。しかも、本発明によればフィルム及び金属板の幅及び走行方向において、ラミネート条件を過度に正確に制御する必要がなく、そのための特別の装置や設備を必要としないという特長がある。

【0034】すなわち、本発明のフィルムと金属板をラミネートする際には、下記式(1)及び(2)を満足する温度T($^\circ\text{C}$)の金属板にフィルムを時間S(sec)の間密着させた後、 $40^\circ\text{C}/\text{sec}$ 以上の速度でフィルムのガラス転移温度以下まで冷却する。

Hc)が 2 J/g 未満。

【0038】すなわち、得られたラミネート金属板のフィルムは、(a1)～(c1)に示されたように、フィルム自体の熱特性はラミネート前後において保持されており、その結果、優れた耐熱性やフレーバー性を有し、しかも、高絞り比缶を製造する場合のような苛酷な加工条件に耐え得る接着性と加工性が得られる。

【0039】フィルムの結晶部分に由来する融解熱 $[\Delta H_m(A+B)]$ は、ラミネート前のフィルムの値よりも若干増加するが、その場合でも $35 \sim 48 \text{ J/g}$ の範囲であることが好ましい。ラミネート金属板中のフィルムの $\Delta H_m(A+B)$ が 48 J/g を超えると、加工時にフィルムにマイクロクラックが発生したり、剥離する場合がある。

【0040】また、ラミネート金属板のフィルムは結晶化ピークを有しないか、あるいは有するとしても結晶化熱(ΔH_c)は 2 J/g 未満でなければならない。 ΔH_c が 2 J/g を超えると、金属缶を製造する段階での過酷な加工に耐え得る密着性は得られない。

【0041】以上のようにして得られたラミネート金属板を用いることにより、耐熱性に優れ、レトルト処理のような高温処理が可能で、過酷な加工処理を施してもピンホールやマイクロクラック、フィルムの剥離等の欠陥が発生し難く、しかもフレーバー性に優れた金属缶体を製造することができる。金属缶体としては、飲食料を充填して使用に供することができ得る形態にまで加工処理が施された金属容器及びその一部分、例えば巻き締め加工が可能な形状に成形された缶蓋も含まれる。特に、厳しいネックイン加工が施される3ピース缶(3P缶)の缶胴部材や、絞りしごき加工によって製造される2ピース缶(2P缶)の缶胴部材として用いる場合に本発明のフィルム及びラミネート金属板の優れた加工性が発揮される。また、特開平3-57514号公報や特開平3-101930号公報に示された、実質的にしごき加工を施さずに絞り加工のみで胴高が 10 cm 以上の缶体を製造する場合に

特に好適である。本発明の金属缶体は、その優れた耐レトルト性、フレーバー性から、コーヒー、緑茶、紅茶等の内容物を充填する場合に適している。

【0042】本発明のラミネート金属板を用いて缶体を製造する際には、通常、室温～（フィルムのガラス転移温度+30℃）の温度で加工処理が施されるが、金属缶体製造後のフィルムの熱特性は、次に示したようにラミネート金属板と実質的に同一の熱特性を有することが好ましい。

（a2）ポリエステル（A）に由来する融点が245～253℃。

（b2）ポリエステル（B）に由来する融点が215～221℃。

（c2）ポリエステル（A）及び（B）の結晶部分に由来する融解熱〔 $\Delta H_m(A+B)$ 〕が35～50 J/g。

（d2）20℃/minで昇温した際に結晶化が認められないか、あるいは、結晶化が起こっても結晶化熱（ ΔH_c ）が2 J/g未満。

【0043】金属缶体のフレーバー性を向上させるために、金属缶体の製造時、又はその後の工程でフィルムの結晶化を高める処理を行ってもよいが、上記（c2）に示したように、〔 $\Delta H_m(A+B)$ 〕は50 J/g以下とすることが好ましい。〔 $\Delta H_m(A+B)$ 〕が50 J/gを超えると、フィルムの耐衝撃性が低下する場合がある。

【0044】従来より、フレーバー性を向上させるためには、用いる樹脂やフィルム中の低分子量物を低減する手段が採られてきたが、本発明者らは、フィルム中に低分子量物がある程度含有されていても、フィルムの融点及び結晶化度を高く保持することにより、低分子量物の内容物への移行は少なくなり、優れたフレーバー性が得られることを見出したものであり、従来の公知の技術とは峻別されるものである。また、缶体とラミネートされたフィルム中に含まれるオリゴマー量を1.3重量%以下とすることにより、レトルト処理等の高温処理を行っても、低分子量物の内容物への移行が少なく、フレーバー性がさらに向上する。金属缶体のフィルム中のオリゴマー含有量を1.3重量%以下に低減する方法としては、樹脂を固相重合することにより可能となるが、ポリエステル樹脂組成物を溶融・混合する際にベント付押出機を用い、1 hPa以下の減圧下で揮発性物質を除去する方法や、得られたフィルムを水や各種溶剤中に短時間、浸漬する等の簡便な処理によっても達成することができる。

【0045】

【作用】本発明のフィルムは、フィルム製造工程において、ポリエステル（B）成分が早く結晶化し、しかも、結晶化開始温度をフィルムの融点以下とすることによって、ポリエステル（A）成分の分子鎖の動きが拘束さ

れ、その一部が非晶状態となることにより、ラミネート時の接着性が向上し、しかも、フィルム自身の結晶構造を保持することができるものと考えられる。

【0046】次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例及び比較例に用いた各特性値の分析方法、測定方法は下記の通りである。

【0047】樹脂の極限粘度〔 η 〕：フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの等重量混合溶媒を用い、20℃で測定した。単位はdl/g。

【0048】フィルムの面配向度 f ：アタゴ光学社製、アッベ式屈折計を用い、下記式により求めた。

$$f = \{ (n_x + n_y) / 2 \} - n_z$$

ただし、 n_x 、 n_y はフィルムの面方向の屈折率の最大値及び最小値であり、 n_z はフィルムの厚さ方向の屈折率を示す。屈折率は、アッベ式屈折計の接眼側に偏光板アナライザーを取り付け、単色光NaD線により、マウント液としてヨウ化メチレンを用い、温度25℃で測定した値である。なお、測定に用いたフィルムの幅は20 cmであり、フィルムの中央部及び両端から各3 cmの部分測定し、その平均値を面配向度とした。

【0049】フィルムの熱特性：フィルム、ラミネート金属板及び金属缶体中のフィルムから、それぞれ10～12 mgの試料を採取し、パーキンエルマー社製DSC-7を用いて測定した。フィルムの融点、 T_c 、 ΔH_c の各特性値は、昇温速度20℃/minの条件で、25～280℃まで昇温して測定し求めた。なお、ポリエステル（A）及び（B）に由来する融点は、それぞれの融解ピークのピークトップの温度とした。また、結晶化開始温度 T_c は、発熱ピークの立ち上がりの温度とした。ポリエステル（A）及び（B）の結晶部分に由来する融解熱〔 $\Delta H_m(A+B)$ 〕は、結晶化ピークによりベースラインが不明確となり、DSC測定中に結晶化した部分の融解現象が分離できないため次の方法に依った。すなわち、昇温速度20℃/minで、25～190℃まで昇温し、190℃に達した時点で直ちに50℃/minの速度で25℃まで降温する。そして25℃で3分保持した後、再度、20℃/minで280℃まで昇温し、生成した融解ピークより〔 $\Delta H_m(A+B)$ 〕を求めた。上記の2つの昇温条件で得られたDSCチャートの一例を図1、図2に示す。

【0050】フィルムの引張強度及び引張伸度：ASTM-D882に準じて、幅10 mm、長さ10 cmの試験片を用いて、測定を行った。なお、フィルムの機械方向（MD）及びその直角方向（TD）にそれぞれ各10枚の試験片を採取したものをを用いて測定し、その平均値で表した。

【0051】ラミネート性：ラミネート後の状況について、以下の基準に従って目視で評価した。

◎：金属とラミネートしたフィルムに傷やしわ等の欠陥がなく、良好に熱圧着されている部分が全面積の98%

以上。

○：上記の部分が全面積の80%以上。

△：上記の部分が全面積の50%以上。

×：上記の部分が全面積の50%未満。

【0052】接着性：上記のラミネート性が◎或いは○と判断されたラミネート金属板から幅18mmの短冊状の試験片（ラミネート金属板の端部はラミネートせず、ラミネートされた部分が8cm以上確保されるようにする）を切り出した。次に、この試験片のフィルム面に、JIS Z-1522に規定された粘着テープを貼りつけ、島津製作所社製オートグラフで、10mm/minの速度で180°剥離試験を行い、その剥離強力を測定することにより、接着性の指標とした。

○：11枚のうち10枚以上の試験片の剥離強力が300gf以上か、300gf以上でフィルムが破断。

△：11枚のうち5枚以上の試験片の剥離強力が300gf以上か、300gf以上でフィルムが破断。

×：剥離強力が300gf未満の試験片が7枚以上。

【0053】缶体の成形性：ラミネート金属板を用いて缶を成形した後のフィルムの剥離、切れ、クラック等の損傷の有無を目視及び蛍光顕微鏡（倍率80倍）で観察し、以下の基準に従って評価した。

○：缶体100個のうち、95個以上に損傷なし。

△：缶体100個のうち、80～94個に損傷なし。

×：缶体100個のうち、21個以上が何らかの損傷が認められる。

なお、実施例10については、得られたラミネート金属板から、寸法17cm×12cmの試験片を各々3枚切り出し、3P缶の缶胴部材に使用する場合を想定し、缶体の成形性を評価するための簡易方法として、JISK-5400に準じてエリクセン試験機を用い、ラミネート金属板100枚を用いて両面から2回ずつ5mmの深さまで押し出し（成形条件：C-1）た後の、ラミネート金属板の上記と同様の損傷を同様の基準で評価した。

【0054】錆の発生状況：缶体の成形性が○と評価された金属缶体について、それぞれ缶体10個に1重量%の食塩水を充填し、80℃×24時間加熱した後の缶体内の錆の発生状況を、以下の基準に従って評価した。

○：ほとんど錆が認められない。

△：食塩水と接触していたフィルム表面積の5%未満に錆が発生した。

×：食塩水と接触していたフィルム表面積の5%以上に錆が発生した。

なお、実施例10については、エリクセン試験機で加工したラミネート金属板5枚を、ステンレス製容器中の1重量%食塩水に浸漬して加熱処理を行い、上記と同様に評価した。

【0055】耐レトルト性：金属缶体又はラミネート金属板（実施例10）をオートクレーブ（トミー精工社

製、BS-325）に入れ、125℃のスチーム中で30min、レトルト処理を施し、フィルムの外観について、ウォータースポット（白い斑点）及び白粉（フィルム中のオリゴマーに由来）の発生状況を目視観察し、耐レトルト性の指標とした。

○：良好。

△：フィルム表面積の5%未満に、ウォータースポット又は白粉がみられた。

×：フィルム表面積の5%以上に、ウォータースポット又は白粉がみられた。

【0056】フレーバー性：下記の成形条件C-2及びC-3によって得られた2P缶胴部に蒸留水550gを充填し、市販の307径アルミE〇蓋を巻き締めてこれを密封し、上記と同様にしてレトルト処理を行った。

C-2：絞りダイスとポンチを用いて、室温で2段階で絞り成形を行い、その後にトリミング、ネックングフランジ加工を施して外径87mm、胴高10cmの2P缶胴部を得た。

C-3：絞りダイスとポンチの表面温度を80～85℃で絞り成形を行った以外はC-2と同様にした。次に、室温まで十分冷却した後に、内容物をパネラー50人に試飲してもらい、におい、味覚等が蒸留水と違いがないかを判断してもらい、その結果を以下の基準に従ってフレーバー性の指標とした。

○：両者の違いを感知した人数が10人未満。

△：両者の違いを感知した人数が10人以上30人未満。

×：両者の違いを感知した人数が30人以上。

なお、実施例10については、エリクセン試験機で加工したラミネート金属板1枚当たり400gの蒸留水と共にステンレス製容器に入れて、これを密封後、レトルト処理を行い、上記と同様に評価した。

【0057】耐衝撃性：成形条件C-2及びC-3によって得られた2P缶胴部に1重量%の食塩水550gを充填し、307径アルミE〇蓋を用いて密封した缶10個を50cmの高さから塩ビタイル床面に落下した。次に、80℃×24時間加熱した後に、錆の発生状況を評価した。なお、実施例10については、ラミネート後にロール状のラミネート金属板から10cm×10cmの角板を切り出し、これを水平に保って、この上に300gの立方体のおもりを載せて落下試験を行った。

【0058】金属缶体のフィルムのオリゴマー量：金属缶体のフィルムより、注意深く所定量の試料を採取し、これをヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルムの等容積比混合溶媒に溶解した後、攪拌しながらアセトニトリル中に滴下して樹脂を沈澱させた。次に、これをメンブランフィルターで濾過し、得られた濾液を高速液体クロマトグラフ（ウォーターズ社製、600E）を用いて分析した。なお、予めPETの環状3量体と内部標準物質との検量曲線を作成しておき、上記分析で得られ

たチャート中の全ピークについて、PETの環状3量体換算でその重量を求め、その合計量をオリゴマー量とした。

【0059】溶出オリゴマー量：2P缶胴部に蒸留水580gを充填した後、アルミEO蓋を用いて密封し、レトルト処理を行った。次に、室温まで十分冷却した後に内容物を取り出し、水を留去し、得られた不揮発物を秤量し、これを2P缶内面のフィルム被覆面積で除した値を溶出オリゴマー量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)とした。なお、レトルト処理により、アルミEO蓋から溶出する不揮発物は認められないことを予め確認した。

【0060】実施例1

平均粒径1.0 μm のシリカを0.1重量%含有し、固相重合して得られたPET($[\eta]$ 0.67、ポリエステルA-1)30重量部と、PBT(三菱エンジニアリングプラスチックス社製、ノバドゥール5009AS、 $[\eta]$ 1.0、ポリエステルB-1)70重量部とをドライブレンドし、これをTダイを備えた押出機(75mm径、 $L/D=45$ の緩圧縮タイプ単軸スクルー)を用いて、265℃、吐出量500g/minでシート状に押し出した。続いて、これを表面温度18℃に調節されたキャスティングロール上に密着させて急冷し、厚み180 μm の未延伸シートを得た。この未延伸シートの端部を、テンター式同時二軸延伸機のクリップで把持し、50℃の予熱ゾーンを2sec走行させた後、温度70℃でMD及びTDそれぞれ3倍の倍率で同時二軸延伸した(延伸ゾーンは3secで通過)。次に、TDの弛緩率を5%として150℃で4sec熱固定処理した後、室温まで冷却し、50m/minの速度で巻き取って厚み20 μm のフィルムを得た。得られたフィルムをスリットし、幅20cmのロール状のフィルム(A)を得た。次に、このフィルムを用いて各種の特性評価を行った。得られた結果を表1に示す。

【0061】実施例2～8及び比較例1～5

原料のポリエステル樹脂、配合比、及びフィルムの製造条件を、表1及び2に示したように変更し、実施例1と同様にして各種フィルムを得た。得られたフィルムの性能を表1及び2に示す。

【0062】実施例9

ポリエステルA-3を30重量部と、ポリエステルB-3を70重量部をドライブレンドし、ベント付二軸押出機(池貝鉄工所社製、PCM-45)を用いて、260℃、1hPaの減圧状態で熔融、混練し、ストランド状に押し出し(吐出量500g/min)、水冷後、ペレット化した。得られたペレットを十分に乾燥した後、表1に示した条件により延伸フィルム(I)を得た。延伸フィルムの特性値を表1に示す。

【0063】なお、表中の略号は、それぞれ次に示したものを意味する。

ポリエステル(A)

A-2：イソフタル酸(IPA)5mol%共重合PET($[\eta]$ 0.76、固相重合したもの)。

A-3：PET($[\eta]$ 0.79、固相重合は行っていない)

A-4：IPA10mol%共重合PET($[\eta]$ 0.70、固相重合は行っていない)。

なお、A-2～A-4は、全てA-1と同量のシリカを含有する。

【0064】ポリエステル(B)

B-2：IPA5mol%共重合PBT($[\eta]$ 0.98、固相重合したもの)

B-3：三菱エンジニアリングプラスチックス社製、ノバドゥール5010S

【0065】

【表1】

		実 施 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
フィルムNo.		A	B	C	D	E	F	G	H	I
原料・組成	ポリエステル(A)	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-1	A-3
	ポリエステル(B)	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3
	(A)/(B) (wt%)	30/70	30/70	40/60	40/60	20/80	50/50	30/70	40/60	30/70
フィルム製造条件	熱履歴 (°C×sec)	予熱	50×2	50×2	60×2	60×2	50×2	80×2	50×2	80×2
		延伸	70×3	70×3	80×3	80×3	70×3	100×3	70×3	110×3
		熱固定	150×4	150×4	110×4	110×4	150×4	150×4	150×4	160×4
		ΣTiti	600	600	440	440	600	900	600	970
	延伸倍率(MD×TD)	3×3	3×3	3×3	3×3	3×3	3×3	3×3	3×3	3×4
	フィルム厚み(μm)	20	13	20	13	20	20	20	20	20
フィルム特性	面歪み度		0.147	0.148	0.143	0.145	0.153	0.139	0.139	0.148
	熱特性	Tm(A)(°C)	252.6	252.5	252.0	252.3	248.0	251.2	245.1	251.8
		Tm(B)(°C)	220.4	220.6	218.7	218.7	220.2	216.6	220.1	215.4
		ΔHm(A+B)	42.4	42.6	39.8	41.4	43.3	38.4	37.9	43.8
		Tc(°C)	143	142	103	102	143	142	143	133
		ΔHc(J/g)	6.8	6.7	9.5	9.3	3.8	7.3	7.0	3.8
		引張強度(kgf/mm ²)	20.7	21.7	19.3	20.8	21.3	18.1	18.7	20.5
	引張伸び(%)		130	125	163	141	162	182	162	138

【0066】比較例6

ポリエステルA-1を20重量部と、ポリエステルB-1を80重量部をドライブレンドし、実施例9と同様に、ペント付二軸押出機を用いて280℃、1hPaの減圧状態で熔融、混練し、ストランド状に押し出し（吐出量320g/min）、水冷後、ペレット化した。得られたペレットを十分に乾燥した後、表2に示した条件により延伸フィルム（O）を得た。延伸フィルムの特性値を表2に示す。

【0067】比較例7

Tダイ押出機として、50mm径、L/D=35の緩圧縮タイプの単軸スクリーものを用いた以外は、実施

例1と同様にして延伸フィルム（P）を得た。延伸フィルムの特性値を表2に示す。

【0068】比較例8～9

原料のポリエステル樹脂、配合比、及びフィルムの製造条件を、表2に示したように変更し、実施例1と同様にしてフィルム（Q）及び（R）を得た。得られたフィルムの性能を表2に示す。なお、表中のポリエステル（A）として用いたA-5は〔カ〕0.94のPETであり、固相重合して得られたものである。

【0069】

【表2】

		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
フィルムNo.		J	K	L	M	N	O	P	Q	R
原料組成	ポリエステル(A)	A-1	A-1	A-4	A-1	A-1	A-1	A-1	A-5	A-1
	ポリエステル(B)	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	(A)/(B) (wt%)	30/70	30/70	40/60	30/70	60/40	20/80	30/70	30/70	9/91
フィルム条件	熱履歴 (°C×sec)	予熱	50×2	50×2	60×2	50×2	50×2	50×2	50×2	50×2
		延伸	70×3	70×3	80×3	70×3	70×3	70×3	70×3	70×3
		熱固定	110×1	190×4	110×4	150×11	150×4	150×4	150×4	150×4
	延伸倍率(MD×TD)	ΣTiti	110	760	440	1650	600	600	600	600
			1.5×1.5	3×3	3×3	3×3	3×3	3×3	3×3	3×3
		フィルム厚み(μm)	20	20	20	20	20	20	20	20
フィルム特性	面配向度		0.093	0.158	0.128	0.150	0.139	0.138	0.163	0.152
	熱特性	Tm(A)(°C)	252.1	252.3	238.8	252.6	250.1	243.3	253.6	252.3
		Tm(B)(°C)	220.1	220.1	219.7	220.3	219.8	218.1	221.3	219.8
		ΔHm(A+B)	39.7	44.5	36.4	42.6	38.1	38.9	46.6	43.4
		Tc(°C)	106	—	102	156	141	142	143	144
		ΔHc(J/g)	12.1	—	8.2	3.5	11.8	2.7	5.8	7.0
		引張強度(kgf/mm ²)	7.3	23.8	18.6	21.1	16.3	19.3	11.5	24.6
	引張伸度(%)		83	125	155	143	175	201	98	137

【0070】比較例10

ポリエステル(B)として、[η]が0.56で固相重合をしていないPBTを用いた以外は実施例1と同様にして、フィルムの製造を試みたが、延伸～熱固定工程でフィルムの破断が多発し、しかも、機械的特性に満足できるフィルムが得られなかった。

【0071】実施例10

錫メッキを施した板厚0.20mm、板幅22cmのロール状のブリキ(スチール-1)を、誘導加熱ロールにより190℃に加熱し、その両面に実施例2で得られた幅20cmのロール状のフィルムBを、表面温度50℃に調整された1対のシリコンロールを用いてニップ長が20mm、ライン速度20m/minの条件でラミネートした後(ラミネート時間0.06秒)、1sec後に氷水中に浸漬冷却してラミネート金属板を得た(ラミネート条件:L-1)。なお、氷水中に浸漬して2sec後には、ラミネート金属板は、20℃以下に冷却されていることを確認した。得られたラミネート金属板のフ

ィルムの特性を表3に示す。

【0072】実施例11～18及び比較例11～19
フィルム組成及び金属板の種類、ラミネート条件を変更した以外は、実施例10と同様にしてラミネート金属板及び金属缶体を製造した。得られたラミネート金属板、金属缶体の性能を表3及び4に示す。

【0073】なお、表中の略号は次に示すものを意味する。

スチール-2:板厚0.24mm、板幅22cm、テンパー度T-4のロール状のティンフリースチール。

アルミ:3004H19材、板厚0.26mm、板幅22cm、リン酸-クロム酸塩系化成処理品。

L-2:誘導加熱ロールにより金属板温度を200℃、シリコンロールの表面温度を100℃とする以外はL-1と同じ。

【0074】

【表3】

		実 施 例													
		1 0		1 1		1 2		1 3	1 4	1 5	1 6	1 7		1 8	
フィルム構成		B/B		A/B		C/D		E/B	F/D	G/B	H/B	I/B		A/B	
金属板種類		スチール-1		スチール-2		スチール-2		スチール-2	スチール-2	スチール-2	スチール-2	スチール-2		7061	
ラミネート金属板	ラミネート条件	L-1		L-1		L-1		L-1	L-1	L-2	L-2	L-1		L-1	
	ラミネート性	◎		◎		◎		◎	◎	◎	◎	◎		◎	
	接 着 性	○		○		○		○	○	○	○	○		○	
	フィルム種類	B	A	B	C	D	E	F	G	H	I	B	A	B	
	Tm(A) (℃)	252.2	252.6	252.1	251.9	252.0	248.0	251.1	245.3	251.3	250.8	252.7	251.8	252.5	
	Tm(B) (℃)	220.0	219.8	219.7	219.0	218.9	220.0	216.6	220.3	215.5	219.0	220.5	219.7	220.3	
	ΔHm (J/g)	42.8	42.0	42.9	40.8	42.1	43.1	39.0	38.7	42.9	39.8	41.7	42.8	42.8	
	ΔHc (J/g)	—	—	—	1.2	—	—	—	0.8	—	—	—	—	—	
金属缶体	成形条件	C-1		C-2		C-2		C-2	C-2	C-3	C-3	C-3		C-2	
	Tm(A) (℃)	252.0	252.6	252.0	252.0	252.0	248.1	251.2	245.3	251.7	250.9	252.7	251.8	252.3	
	Tm(B) (℃)	219.9	220.3	219.8	219.1	219.0	220.1	216.7	220.0	215.6	219.0	220.0	220.0	220.3	
	ΔHm (J/g)	42.7	40.4	40.3	41.0	41.8	42.7	38.0	38.9	43.0	39.7	40.8	43.0	43.1	
	ΔHc (J/g)	—	—	—	—	—	—	—	0.4	—	—	—	—	—	
	缶体の成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	錆の発生状況	○	○	—	○	—	○	○	○	○	○	—	○	—	
	耐レトルト性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	フレーバー性	○	○	—	○	—	○	○	○	○	○	—	○	—	
	耐衝撃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

【0075】

【表4】

		比 較 例								
		11	12	13	14	15	16	17	18	19
フィルム構成		J/B	K/B	M/B	P/B	Q/B	R/B	L/D	N/D	O/B
金属板種類		スチール-2	スチール-2	スチール-2	スチール-2	スチール-2	スチール-2	スチール-2	スチール-2	スチール-2
ラミネート金属板	ラミネート条件	L-1	L-1	L-1	L-1	L-1	L-1	L-1	L-1	L-1
	ラミネート性	×	×	×	×	○	×	◎	◎	◎
	接 着 性	-	-	-	-	×	-	○	○	○
	フィルム種類	-	-	-	-	-	-	L	N	O
	Tm(A) (°C)	-	-	-	-	-	-	238.9	250.2	243.5
	Tm(B) (°C)	-	-	-	-	-	-	219.6	219.7	218.1
	ΔHm (J/g)	-	-	-	-	-	-	38.7	40.6	38.3
	ΔHc (J/g)	-	-	-	-	-	-	1.8	4.8	-
金属缶体	成形条件	-	-	-	-	-	-	C-2	C-2	C-2
	Tm(A) (°C)	-	-	-	-	-	-	238.9	250.1	243.5
	Tm(B) (°C)	-	-	-	-	-	-	219.6	220.0	218.2
	ΔHm (J/g)	-	-	-	-	-	-	38.9	40.6	38.0
	ΔHc (J/g)	-	-	-	-	-	-	-	4.3	-
	缶体の成形性	-	-	-	-	-	-	○	○	○
	錆の発生状況	-	-	-	-	-	-	○	○	○
	耐レトルト性	-	-	-	-	-	-	×	△	△
	フレーバー性	-	-	-	-	-	-	×	×	×
	耐衝撃性	-	-	-	-	-	-	○	○	○

【0076】実施例19

スチール-2を誘導加熱ロールにより200℃に加熱し、その両面に幅20cmのフィルムAを、表面温度が120℃に調整された1対のシリコンロールを用いてニップ長が20mm、ライン速度20m/minの条件でラミネートした以外は実施例10と同様にしてラミネ

ート金属板及び2P缶胴部を得た。得られたラミネート金属板及び金属缶体（内面）の性能を表5に示す。

【0077】実施例20

2P缶胴部の成形加工を終了した時点で、温度130℃のオープン中に缶体を60min間保持し、フィルムの結晶化を進めた以外は実施例19と同様にして缶を成形

した。得られた金属缶体の性能を表5に示す。

【0078】比較例20～24

金属板の温度、ラミネート速度、ラミネート後の冷却速度を表5に示すように変更した以外は、実施例19と同様の操作でラミネート金属板及び金属缶体を試作した。

また、比較例24においては、ラミネート時に、ラミネ

ート金属板を氷水中に浸漬して冷却せず、室温でそのまま放置した。その結果、シリコンロールを通過して5sec後の金属板の表面温度は100℃以上であり、フィルムと金属板の接着性は不良であった。

【0079】

【表5】

		実施例		比較例				
		19	20	20	21	22	23	24
金属板温度 (°C)		200	200	150	230	230	200	200
ラミネート速度(m/min)		20	20	10	20	20	100	20
冷却方法		急冷	急冷	急冷	急冷	急冷	急冷	徐冷
ラミネート金属板	ラミネート性	◎	◎	○	◎	◎	○	○
	接着性	○	○	×	○	○	×	×
	フィルム性能							
	Tm(A) (°C)	250.4	250.4	—	249.7	249.7	—	—
	Tm(B) (°C)	218.6	218.6	—	218.9	218.9	—	—
金属缶体	ΔHm (J/g)	36.7	36.7	—	32.5	32.5	—	—
	ΔHc (J/g)	1.1	1.1	—	—	—	—	—
	成形条件	C-2	C-2	—	C-2	C-2	—	—
	結晶化処理	無	有	無	無	有	無	無
	フィルム性能							
	Tm(A) (°C)	251.1	250.9	—	249.7	250.3	—	—
	Tm(B) (°C)	218.7	219.0	—	218.8	218.7	—	—
	ΔHm (J/g)	37.1	49.0	—	33.8	52.1	—	—
	ΔHc (J/g)	0.8	—	—	—	—	—	—
	リカー量(wt%)	1.1	1.0	—	1.3	1.5	—	—
	缶体の成形性	○	○	—	○	×	—	—
缶体性能	フレーバー性	△	○	—	×	—	—	—
	溶出リカー量(μg/cm ²)	1.8	0.73	—	10.1	—	—	—

【0080】比較例25

実施例19で得られたラミネート金属板の一部を温度150℃のオープン中に30分間保持し、フィルムの結晶化を進めた。ポリエステル(A)及びポリエステル(B)の融点は変化が認められなかったが、フィルムの融解熱の和〔ΔHm(A+B)〕は49.5J/gと増加し、結晶化ピークも認められなかった。得られた金属板を成形条件C-2及びC-3で、2P缶胴部を試作したが、胴部上部でのフィルムの剥離がみられた。

【0081】

【発明の効果】本発明よれば、①機械的特性や耐熱性に優れ、②高結晶化度であっても金属板と熱圧着可能であり、しかも、③金属板に熱圧着する際の加工条件が変動してもラミネート金属板の品質が変化し難く、さらに、④比較的低温で熱圧着可能な金属板ラミネート用フィルムを提供することが可能となる。そして、⑤高絞り比缶

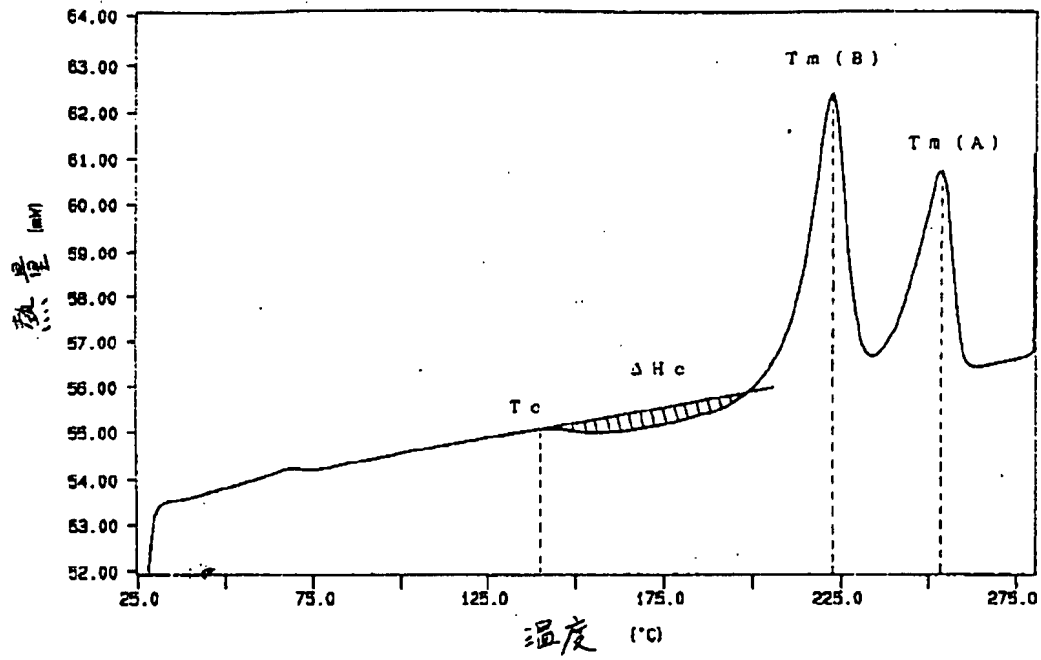
の製造が可能なラミネート金属板が得られ、さらには、⑥フィルムの高結晶化度が保持されているためフレーバー性に優れ、しかも、⑧耐衝撃性に優れた金属缶体を提供することができる。特に、本発明よれば、200℃以下の温度でもラミネートは可能であり、しかも条件幅が非常に広いため、特別の設備や装置等を必要とせず、しかも、得られるラミネート金属板の品質が変動し難いという長所を有し、経済効果が極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

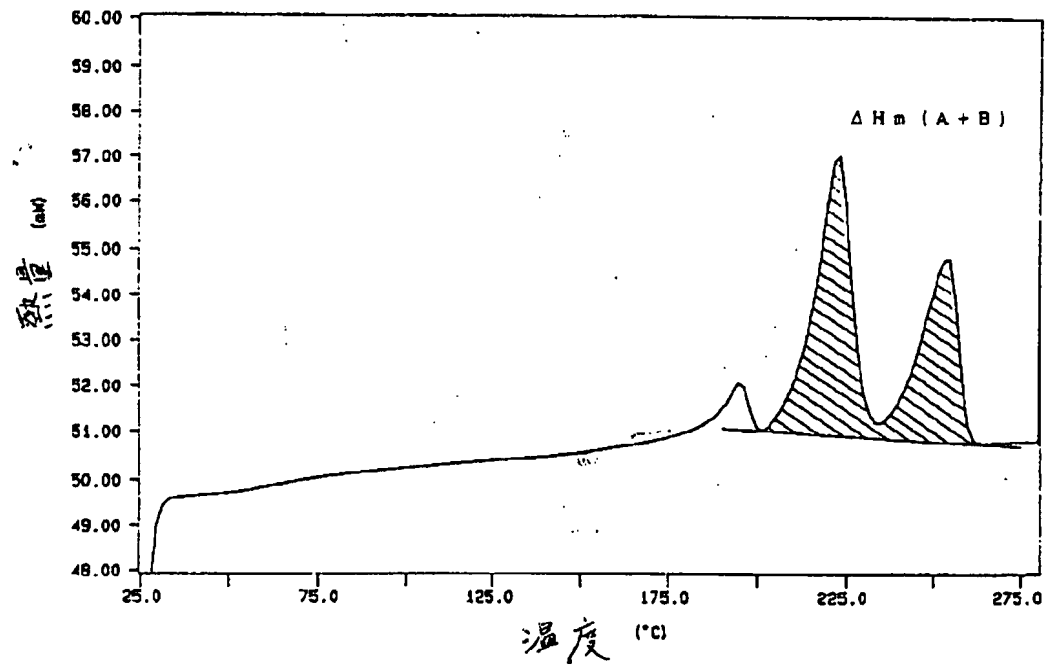
【図1】昇温速度20℃/minで25～280℃まで昇温して得られたDSCチャートの一例である。

【図2】昇温速度20℃/minで25～190℃まで昇温し、190℃に達した時点で直ちに50℃/minの速度で25℃まで降温する。そして25℃で3min保持した後に、再度、20℃/minで280℃まで昇温して得られたDSCチャートである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

B 29 L 7:00

識別記号

F I

(72)発明者 首藤 忠
京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会
社中央研究所内

(72)発明者 梅村 吉弘
京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会
社中央研究所内